

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145087

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C07C 39/15
B01J 31/02
C07C 37/20
C07C 37/84
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-049980

(71)Applicant : RUETGERSWERKE AG

(22)Date of filing : 06.03.1992

(72)Inventor : ORTH WINFRIED
PASTOREK EMMERICH
WEISS WOLFGANG
KLEFFNER HANS W

(30)Priority

Priority number : 91 4107241 Priority date : 07.03.1991 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF 9,9-BIS-(4-HYDROXYPHENYL)-FLUORENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain an improvement in the process for preparing 9,9-bis-(4- hydroxyphenyl)-fluorene by condensation of phenol and fluorenone.

CONSTITUTION: Out of a reaction mixture obtained by condensation of fluorenone and phenol in the presence of β -mercapto-propionic acid and HCl gas, excess phenol is removed after adding a polyalkylene glycol, the residue is separated from a solvent miscible with the used polyalkylene glycol, and 9,9-bis-(4-hydroxyphenyl)-fluorene is obtained after a recrystallization and water- treatment. 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)-fluorene is obtained with $\geq 99\%$ purity in a white crystalline form.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145087

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/15		8930-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 3 X	7821-4G		
C 0 7 C 37/20		8930-4H		
37/84		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-49980

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月 6 日

(31)優先権主張番号 P 4 1 0 7 2 4 1 3

(32)優先日 1991年 3 月 7 日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591034419

リュートゲルスウエルケ・アクチエンゲゼル
ンシャフト

ドイツ連邦共和国、60326 フランクフル
ト/マイン、マインツエル・ラントストラ
ーセ、217

(72)発明者 ウインフリート・オルト

ドイツ連邦共和国、ハッスロフホ/プファ
ルツ、アム・ザッハテルグラーベン、28

(72)発明者 エメリッヒ・バストレーク

ドイツ連邦共和国、ヘムスバッハ・アン・
デル、グリユネベルゲルストラーセ、90

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外 3 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 フェノールとフルオレノンとの縮合による
9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの
製造方法の改良。

【構成】 β -メルカプトプロピオン酸およびHClガ
スの存在下のフルオレノンおよびフェノールの縮合によ
って得られた反応混合物から、ポリアルキレングリコー
ルの添加後、過剰のフェノールを留去し、そして残渣を
使用されたポリアルキレングリコールと混合しうる溶剤
から析出させ、再結晶および水処理後に9, 9-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを得る。

【効果】 9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フ
ルオレンが99%以上の純度の白色結晶性生成物として
得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1:4ないし1:8のモル比で供給されるフルオレノンとフェノールとの、30ないし90℃において実施され、そしてβ-メルカプトプロピオン酸およびHClガスによって触媒作用される縮合反応によって9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを製造する方法において、反応混合物を反応終了後にポリアルキレングリコールと混合し、過剰のフェノールを留去し、蒸留残渣をポリアルキレングリコールと混合しうる溶剤と混合し、その際析出する生成物を分離しそして水で懸濁せしめそして加熱し、その際9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを白色結晶の形で得ることを特徴とする上記9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンの製造方法。

【請求項2】 ポリアルキレングリコールとして一般式 $H-(OH-CH_2-CH_2)_n-OH$ (ここに $n=2\sim 13$ である) で表されるポリエチレングリコールを撹拌混入する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ポリアルキレングリコールとしてトリエチレングリコールを反応混合物中に撹拌混入する請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 ポリアルキレングリコールを反応混合物に関して15ないし20容量%の量で添加する請求項1ないし3に記載の方法。

【請求項5】 1:4ないし1:8のモル比で供給されるフルオレノンとフェノールとの、30ないし90℃において実施され、そしてβ-メルカプトプロピオン酸およびHClガスによって触媒作用される縮合反応によって9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを製造する方法において、反応混合物を反応終了後にポリアルキレングリコールと混合し、過剰のフェノールを留去し、蒸留残渣をアセトニトリルと混合し、その際析出するアダクトを濾別し、そして減圧下に乾燥することによって9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを得ることを特徴とする上記9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フェノールとフルオレノンとの縮合により9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを製造するための改良方法および関連する純粋な生成物の単離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック工業において、そのようなビスフェノールは、特に単量体として十分に重縮合法において使用される。それから例えば、特にすぐれた耐熱性を有するポリエステル樹脂およびブラヒチックが製造されるならば、それらは、導体の絶縁のためにまたは耐熱性被覆加工のために使用されうる。

【0003】 しかしながら、これらの有利な性質を有す

るプラスチックは、それらの製造に特に純粋なビスフェノールが使用される場合にのみ得られる。従って、経済的重要性に応じて、公知の合成経路を改善するための、そしてまた反応生成物を精製するための多数の試みが意図された。これに関連してほとんどすべての後の方法がそれに準拠している、モルガン(Morgan)により記載された方法[P. W. Morgan, Makromolecules, 3, 536 (1970); (米国特許第3,546,165号) 参照]が主要な役割を演ずる。それによれば、縮合反応に

10 おいて、フェノールが反応の間同時に反応体および溶媒として作用するように、フルオレノンおよびフェノールが1:4のモル比で使用される。反応自体は、β-メルカプトプロピオン酸またはメルカプト酢酸の存在において140ないし150℃の温度において乾燥HClガスの導入下に経過する。反応体のこの混合比においては、高い温度を必要とし、それによって反応塊は撹拌可能のままである。それらは、その後の実験により判明したように、望ましくない副生成物の生成をもたらす。

【0004】 縮合反応に関連してモルガンから提案された水による希釈または水蒸気蒸留は、工業的規模において反応混合物を処理するためには不適当である。なる程、水による希釈の際事実上白色の物質が形成されるが、それは圧縮された、粘性性であり、より多量においてはもはや取扱うことができない。水蒸気蒸留によっても、同様な粘性性の物質が得られる。更に、明らかに熱水によって処理することによって正に反応生成物の着色が更に生じそして生成物の析出が妨げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 モルガンの記載によれば、分離された生成物は、アルカリ性溶液中に溶解され、そして塩酸の滴加によって新たに沈殿する。トルエンからの再結晶により、9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンが理論量の46ないし56%の収率で224ないし225℃の融点を有する白色結晶性の生成物として得られる。

【0006】 しかしながら、上記の白色物質をアルカリ性溶液中に溶解するという独特な試みは、費用がかかりそして時間が長びくことになった。従って、以後の方法の目標は、一方では収率を上昇させ、他方では処理をより簡単にすることであつた。収率を向上せしめるためには、時間の経過につれてこの方法において使用されうる触媒を試験した。それには、例えば一塩化硫黄、硫化水素、各種のメルカプト化合物または硫化アルカリのようなイオン化されうる硫黄化合物があり、それらは酸と硫化水素の形成下に反応する。例えば $ZnCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $AlCl_3$ または $SnCl_4$ のようなHClの存在下に作用するフリーデル-クラフツ触媒もまた使用された。

【0007】 しかしながら、触媒の選択、収量および生成物の品質のみならず、また特に反応温度および反応体

同志のモル比もまた決定的に影響することが判明した。従って、100℃以下、特に30ないし90℃の反応温度が保たれそしてフェノールをフルオレノンに関して4ないし8倍のモル量で使用されるならば、フリーデル-クラフツ触媒ならびにモルガンによってすでに記載されたメルカプトプロピオン酸によってもまた高い収率が達成され得た。

【0008】この温度範囲においてドイツ特許出願公開第3,439,484号に記載された方法においても実施される。その際、フルオレノンおよびフェノールは、 β -メルカプトプロピニン酸および濃硫酸の存在下に1:4ないし1:6のモル比において反応せしめられる。その記載によれば引続く精製方法によって約97ないし98%の粗収量が得られる。しかしながら、その中には、二量化および置換によって生ずるなお比較的高い割合の望ましくない副生成物が含まれている。縮合反応の終了後にメタノールを添加しそして直ぐ引続いて冷水中に注ぐことによってその後の処理が行われる。この場合においても油状の物質が生ずる。上澄みのある水性のメタノール-硫酸-フェノール溶液が分離され、そして残渣が水で更に2回洗滌され、そして炭酸アンモニウム溶液で中和される。なお付着しているフェノールは、水と共に数回煮沸することにより除去される。乾燥およびイソプロピルアルコールと共に再度再結晶した後に、223℃の融点を有する生成物が得られる。

【0009】しかしながら、この方法は、なお重大な欠点を有する。反応生成物の処理の再、フェノールおよび硫酸で汚染された多量の水が生じ、廃水保護条令に基づいて特別な処理が行われなければならない。更に、この方法においても水の添加後に生ずる塊状の粗生成物の処理が困難である。それは濾別することが困難であり、更に精製するために洗滌しそして中和する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決すべき課題は、生成物の精製のために使用された溶剤をできるだけ再びこの方法に使用できるように簡単に分離することを可能にするような、9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを高い収率および純度で製造するための低廉で容易に実施しうる方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題の解決は、請求項1または5による方法および請求項2ないし4によるその実施態様によって行われる。反応混合物中に含有された塩酸は、モルガンによって記載された方法に従って操作するならば、生じた反応水と一緒に減圧下に容易に留去されることが見出された。この方法は、実際的により温和な条件下に操作でき、そして二量化および置換による望ましくない副生成物の生成が濃硫酸を用いて操作する場合のように、より少なくなるという利点を有

する。

【0012】同時に、硫酸またはフリーデル-クラフツ触媒の存在下で操作した場合に、生成物の精製の際に、そしてその際生ずる溶媒量によって現れる欠点が回避される。HClの存在下におけるフルオレノンおよびフェノールの縮合反応がすでに30℃において十分な速度で経過することが判明した。好ましくは、50ないし60℃の温度において操作される。何故ならば、この範囲においては副生成物の生成が少なく、そしてフルオレノンの完全な変換までの反応時間が適当に短くなるからである。

【0013】反応体フルオレノンおよびフェノールがモルガンの場合に記載されたように1:4のモル比で反応に使用されるならば、反応塊は、反応の終りに硬化する。それに反して、フェノールがフルオレノンに関して7ないし8倍のモル量で使用されるならば、反応塊は、一貫して攪拌可能のままである。反応後に、なる程反応水は、溶解した塩酸と一緒に減圧下に留去されるが、過剰に使用されたフェノールについては推奨されない。それが完全に留去されるならば、蒸留残渣として圧縮された塊状物が得られ、このものはもはや処理し得ない。

【0014】驚くべきことには、これはポリアルキレングリコールの少量を添加することによって避けうるが見出された。蒸留残渣は、希薄液状で攪拌可能のままであり、そしてこのグリコールと混合しうる例えばジクロロエタン、トルエン、エーテルまたはニトロメタンのような溶剤からそれ自体公知の方法で析出される。本発明による方法によって、反応に過剰に使用されたフェノールを反応混合物より留去しそしてプロセスに再び戻すことが可能である。

【0015】フェノールの留去の前に反応混合物中に含有された塩酸を反応水と一緒に除去しうるので、従来は通常であった水洗が水蒸気蒸留と同様に省略される。その他の利点として、結晶化が、反応混合物が水-またはメタノール-水処理の後に、ないしはフェノールの完全な留去後に適当な溶剤より析出される場合より実質的により僅少な溶剤量で実施されることが判明する。例えば、トルエンから析出されるならば、本発明による方法においては通常の量の1/6を必要とするのみである。

【0016】反応生成物の分離のための助剤としては、式 $H(-O-CH_2-CH_2-)_nOH$ （ここに $n=2$ ないし13）で表されるポリエチレングリコール、すなわちグリセリン様の流動特性を有するものが使用されうる。しかしながら、対応するポリブチレングリコールまたはその他のポリアルキレングリコールもまた使用されうる。

【0017】しかしながら、トリエチレングリコールを用いて操作することが殊に好ましく、それによって溶媒より析出した後に90%以上の粗収率が得られる。しかしながら、使用されたポリグリコールの分子重量が増加

するに従って、得られる粗収率は、減少する。すなわち、200の分子量を有するポリエチレングリコールを用いた場合には約70%の粗収率が得られる。

【0018】反応混合物の容積に関して15ないし25%過剰のフェノールの留去の前にグリコールを補充した場合には、反応混合物は、不変のままの撹拌可能性が得られる。フェノールの留去後に、ジクロロエタン、トルエン、トルエン/イソプロパノール混合物、アセトニトリルおよびその他の、使用されたポリアルキレングリコールと混合する溶剤から生成物が析出される。次いで水による処理により、乾燥後に、9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンが白色の結晶性生成物として得られる。

【0019】本方法を実施するために、例えば1:6のモル比のフルオレノンおよびフェノールが反応容器に装入され、そして触媒としてβ-メルカプトプロピオン酸が使用されたフルオレノン1モル当り約0.01モルの量で添加される。この混合物を50ないし60℃の温度まで加熱する。撹拌下に、乾燥塩化水素ガスを使用されたフルオレノン1モル当り約0.3ないし0.45モルの量で導入し、そして更に2ないし6時間撹拌を続けた。次いで、反応混合物を全容積に関して約15重量%のトリエチレングリコールで希釈する。

【0020】次に、減圧下に40ないし90℃において生成した反応水を溶解された塩酸と共に留去する。短い水を含有する前留の後で、今度は過剰のフェノールが90ないし115℃において留去されうる。蒸留残渣は、十分に撹拌可能のままであり、そして今度は容易に溶剤中に吸収されそして析出される。この目的で、残渣は、例えば、予め還流下に1, 5-倍量のトルエンで希釈される。得られた懸濁液は、撹拌下に冷却される。析出は、約80℃において行われる。約5℃において吸引濾過されそして冷トルエンで後洗滌される。このようにして分離された生成物は、水で懸濁されそして80ないし90℃において撹拌される。約20℃に冷却した後、フルオレン誘導体を吸引濾過し、そして真空中で約110℃において乾燥する。

【0021】このようにして、約96%の純度を有する粗生成物が90%以上の理論的収率で得られる。トルエン/イソプロパノール(9:1)よりなる混合物から再結晶することにより、純度が99.6ないし99.9%まで向上されうる。フェノールの留去後に、溶媒として相当する量のアセトニトリルが添加される。生じた結晶性アダクトを濾別した後に、真空中で乾燥した後に、水処理を実施することなく、98%の純度を有する9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンが得られる。

【0022】

【実施例】以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するためのものであるが、これらの実施例にのみ限定され

るものではない。

例1

2 lの三つ首フラスコ内でフェノール565 g、フルオレノン180 gおよびβ-メルカプトプロピオン酸0.8 gを撹拌下に55℃に加熱する。6時間内にHClガス約14 gを徐々に導入する。その際、上記の温度に保たれる。ガスの導入が終わった後55℃において撹拌を続け、そして次にトリエチレングリコール100 ml (112 g)で希釈する。

10 【0023】生じた反応水を生成した塩酸と共に水流による真空中に留去する。その後で減圧下にフェノールを留去する。液状の蒸留残渣を撹拌下に120℃まで冷却し、そして次に還流条件および撹拌下にトルエン800 mlを添加し、その際蒸留残渣を溶解させる。このトルエン溶液を徐々に冷却するならば、80℃以下で結晶化が起る。氷浴中で0℃の温度に冷却する。生じた結晶を濾別しそして冷トルエン400 mlで後洗滌する。

【0024】次に、分離されたトリエチレングリコール含有生成物を水1,000 ml中に懸濁せしめ、そして撹拌下に80ないし90℃に加熱する。約20℃に再び冷却した後、析出した結晶を濾別し、そして水250 ml宛で2回洗滌した後、得られた9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレンを真空中で110℃において乾燥する。

収量: 9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレン

308 g = 理論量の88%

純度: 97% (HPLC)

9:1の比のトルエン:イソプロパノールより再結晶することにより、純度が99.8% (HPLC)に上昇する。

【0025】留去されたフェノールは、回収されて再びこの方法に使用される。濾液として得られたトルエンは、同様に再び使用されうるが、しかしほぼ3回使用した後、蒸留により精製しなければならない。

例2

例1と同様に実施する。新鮮なトリエチレングリコールの代りに、例1において得られたトリエチレングリコール含有蒸留残渣が添加される。このものは、母液から得られ、そしてまだ単離されていないフルオレンビスフェノール、縮合反応の副生成物および少量のフェノールを含有する。この残渣に新鮮なトリエチレングリコールで110 mlまで補充し、そしてフェノールの留去前に反応混合物に添加する。このようにして先行する反応からのなおトリエチレングリコール中に溶解された生成物が得られ、そして例1において記載されたように精製を行った後に、96% (HPLC)の純度を有する9, 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレン322 g (=理論量の92%)が得られる。

50 例3

例1と同様に実施する。トリエチレングリコールの代りに約200の平均分子量を有するポリエチレングリコール混合物100mlを添加する。得られた単離された生成物の収量は、98.3% (HPLC) の純度を有するもの245g=理論量の70%である。溶剤混合物トルエン:イソプロパノール(9:1)から再結晶することにより、生成物の純度が99.8% (HPLC) まで上昇する。

例4

9-フルオレノン180g (1モル)、フェノール565g (6モル) およびメルカプトプロピオン酸1gの溶融物に、55℃において6時間以内に塩化水素14g (0.38モル)を導入し、そして55℃において更に

* 2時間搅拌を続ける。反応混合物を次にトリエチレングリコール110mlで希釈する。過剰のフェノールを減圧下に留去する。前留は塩酸およびフェノールを含有し、主留は99%のフェノールよりなり、このものは次のバッチに使用される。蒸留残渣を搅拌下に110℃に冷却し、アセトニトリル500mlを慎重に添加し、そして0℃まで徐々に冷却する。

【0026】その際生ずる白色の生成物を濾別し、そして次いで真空下で乾燥する。98%の純度を有する9,

10 9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-)フルオレン280g (理論量の80%)の収量が得られる。アセトニトリルから再結晶させることにより、99.9%の白色の結晶性生成物が得られる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 ウォルフガング・ウアイッス
ドイツ連邦共和国、ネッカーハウゼン、
ケルテルウエーク、3

(72)発明者 ハンス・ウエルネル・クレッフネル
ドイツ連邦共和国、バッテンベルク/プフ
アルツ、パノラマストラッセ、13